

В. П. РАДИЩЕВ

О НЕКОТОРЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ВЗАИМНЫХ СИСТЕМ

(Представлено академиком Н. С. Курнаковым 23 X 1938)

В предыдущем сообщении (см. выше) нами были приведены таблицы некоторых геометрических свойств диаграмм составов многокомпонентных взаимных систем. Здесь мы кратко коснемся некоторых закономерностей физико-химического характера, наблюдаемых в упомянутых диаграммах и тесно связанных с их геометрической структурой.

При сопоставлении друг с другом диаграмм составов различных систем, являющихся сечениями симплексов, нельзя не отметить неодинаковую возможность для их компонентов вступать друг с другом в обменные реакции. Так, компоненты систем 1-й строки (или 1-го столбца) основной таблицы систем, приведенной в указанном сообщении, вообще не вступают между собою в реакции взаимного обмена. У систем 2-й строки (2-го столбца) взаимодействующие компоненты обособляются в две группы (симплексы), причем члены каждой группы между собою не могут вступать в реакции обмена; это стоит в связи с призматической структурой таких диаграмм. У систем 3-й строки (3-го столбца) возможность обменных реакций больше, чем у систем 2-й строки (2-го столбца), и т. д. Целесообразно поэтому для общей количественной характеристики взаимодействия компонентов системы ввести особую величину—«п о л н о т у в з а и м о д е й с т в и я» (R), которую можно определить, как отношение числа взаимных пар (B) к общему числу солей (N)*. Числа взаимных пар для различных взаимных систем легко вычислить на формуле: $B = \binom{A}{2} \cdot \binom{K}{2}$, где A —число анионов, а K —число катионов. Числа солей вычисляются на формуле: $N = A \cdot K$. Полученные отсюда значения «полноты взаимодействия» (R) представлены в табл. 1. Исследование таблицы показывает, что R выражается как функция A и K уравнением 2-й степени $(A-1)(K-1) = 4R$. Это уравнение изображает поверхность г и п е р б о л и ч е с к о г о п а р а б о л о и д а, построенную над плоскостью $[AK]$. Понятно, что из точек этой поверхности «реализуются» лишь те, которые отвечают целым и положительным значениям чисел A и K . Сечения поверхности (\parallel оси R) по направлениям линий $A = \text{const}$ и $K = \text{const}$ являются прямыми линиями; отсюда следует, что R возрастает в пределах каждой строки или столбца таблицы, как линейная функция числа измерений фигуры (так как число измерений $n = A + K - 2$). Сечения по напра-

* Так, в системе 2/2 мы имеем одну взаимную пару на 4 соли; в системе 2/3—три взаимные пары на 6 солей; в системе 3/3—девять взаимных пар на 9 солей и т. д.

влению линий $A+K = \text{const}$ являются парабололами с вершинами, расположенными над главной диагональю таблицы ($A=K$); они указывают, что из систем с диаграммами одного числа измерений R будет наибольшим у системы главной диагонали. Экстремальные свойства систем главной диагонали отмечают и сечения $R = \text{const}$, являющиеся равносторонними гиперболами. Можно сказать вообще, что в возрастании R играют роль два фактора: 1) увеличение числа измерений диаграммы и 2) переход из низших строк (столбцов) таблицы в высшие*.

Таблица 1
«Полнота взаимодействия» для многокомпонентных взаимных систем

7	0	1.50	3.0	4.5	6.0	7.5	9.0
6	0	1.25	2.5	3.75	5.0	6.25	7.5
5	0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
4	0	0.75	1.5	2.25	3.0	3.75	4.5
3	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
2	0	0.25	0.5	0.75	1.0	1.25	1.5
1	0	0	0	0	0	0	0
$A \backslash K$	1	2	3	4	5	6	7

Вторая закономерность, которую мы рассмотрим в этом сообщении, является закономерностью термодинамического характера. Автором в предыдущих работах (1, 2) было указано, что среди стабильных диагоналей взаимных пар какой-либо сложной взаимной системы следует различать диагонали независимые (диагонали 1-й степени) и зависимые. Максимальные работы реакций для последних являются по своим величинам суммами работ для тех или иных из первых, т. е. работы независимых диагоналей являются компонентами, из которых слагаются работы всех остальных диагоналей (аналогичные отношения наблюдаются и для тепловых эффектов обменных реакций). Так, в системе 2/3 из 3 диагоналей независимыми являются две; в системе 2/4 из 6 диагоналей независимыми являются три; в системе 3/3 из 9 диагоналей независимыми являются четыре и т. д. Независимые диагонали в диаграмме системы могут быть обнаружены по чисто геометрическим признакам. Если мы построим схематические диаграммы различных взаимных систем по единому принципу и изобразим в них стабильные комплексы одного и того же

* Отметим, что числа солей (N) взаимных систем, как функция A и K , выражаются также поверхностью гиперболоидического параболоида с уравнением $N=A \cdot K$; числа взаимных пар (B) изображаются поверхностью 4-го порядка: $B = \frac{1}{4} AK(A-1)(K-1)$.

простейшего типа, то нетрудно из этих диаграмм вывести числа независимых диагоналей для каждой системы (мы здесь не имеем возможности останавливаться на этих построениях и выводах—это будет сделано в специальной статье)*. Если мы из полученных таким образом чисел составим прямоугольную таблицу (табл. 2), то обнаружим простую закономерность в их образовании. Именно, здесь мы опять получаем поверхность гиперболического параболоида с уравнением $(A-1)(K-1)=L$, где L —число независимых диагоналей, A —число анионов, а K —число катионов. Рассматривая таблицу, мы видим, что в пределах каждой строки или столбца L возрастает линейно; у систем с диаграммами одинаковых измерений L достигает максимума для системы главной диагонали таблицы ($A=K$) и уменьшается по параболической кривой по мере увеличения разности $A-K$. Для главной диагонали таблицы величины L являются квадратами натурального ряда чисел. Отношения (Q) чисел всех диагоналей к числам независимых также характеризуются уравнением гиперболического параболоида: $Q = \frac{1}{4} A \cdot K$. Из соответствующей таблицы, которую мы здесь не приводим, видно, что Q возрастает по мере роста числа измерений и по мере перехода из низших строк (столбцов) в высшие. Так, для системы 2/2 $Q=1$, а для системы 8/8 $Q=16$; мы видим, что по мере усложнения диаграмм в указанных двух отношениях сравнительно умеренно возрастающее число независимых диагоналей порождает все большее и большее многообразие обменных реакций.

Таблица 2

Числа независимых диагоналей в диаграммах многокомпонентных взаимных систем

7	0	6	12	18	24	30	36
6	0	5	10	15	20	25	30
5	0	4	8	12	16	20	24
4	0	3	6	9	12	15	18
3	0	2	4	6	8	10	12
2	0	1	2	3	4	5	6
1	0	0	0	0	0	0	0
$A \backslash K$	1	2	3	4	5	6	7

* Эти выводы будут справедливыми безусловно для построенного типа. Как пока зало однако исследование стабильных комплексов для более простых систем (с 5 и 6 независ. компонентами), число независимых диагоналей для различных типов одной и той же системы остается инвариантным; исходя отсюда, можно повидимому считать, что инвариантность эта будет сохраняться и для более сложных систем.

Между описанной выше «полнотой взаимодействия» (R) взаимной системы и числом ее независимых диагоналей (L) существует тесная связь. Как легко вывести из приведенных выше уравнений, связь эта выражается простым соотношением: $L = 4 \cdot \frac{B}{N} = 4R$.

Институт общей и неорганической химии.
Академия Наук СССР.

Поступило
29 X 1938.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. П. Радищев, Изв. Сект. Физ.-Хим. АН, **9**, 203 (1936). ² В. П. Радищев, Изв. Ака. Наук СССР, сер. хим., № 1 (1936).